



I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner of Patents and Trademarks,

Washington, D.C. 20231

Kathryn A. Kallay
4 March 2002

Date

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

100 63 739.6

Anmeldetag:

21. Dezember 2000

Anmelder/Inhaber:

dmc2 Degussa Metals Catalysts Cerdec AG,
Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung:

Substrate mit selbstreinigender Oberfläche, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

IPC:

B 05 D, C 03 C, C 04 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Januar 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Nietiedt

**Substrate mit selbstreinigender Oberfläche, Verfahren zu
deren Herstellung und deren Verwendung**

Beschreibung

- 5 Die Erfindung richtet sich auf ein Substrat mit mindestens einer selbstreinigenden Oberfläche, wobei es sich bei den Substraten insbesondere um ein Glas-, Keramik-, Kunststoff- oder Metallsubstrat oder um ein glasiertes oder emailliertes Substrat handelt. Die auf dem Substrat
- 10 angeordnete selbstreinigende Oberfläche basiert auf einer auf dem Substrat angeordneten Beschichtung mit strukturbildenden Partikeln, woraus eine Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen resultiert; die Oberfläche ist mindestens teilweise
- 15 hydrophob. Ein weiterer Gegenstand richtet sich auf ein Mittel zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Substrats mit mindestens einer selbstreinigenden Oberfläche. Ein weiterer Gegenstand richtet sich auf ein Verfahren zur Herstellung des Substrats mit mindestens einer
- 20 selbstreinigenden Oberfläche, das ein Beschichten des Substrats mit dem zuvor genannten Mittel umfasst. Schließlich richtet sich die Erfindung auch auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Substrate mit einer selbstreinigenden Oberfläche.
- 25 Es ist bekannt, dass zur Erzielung eines guten Selbstreinigungseffekts einer Oberfläche diese neben einer guten Hydrophobie auch eine mikrorauhe Oberflächenstruktur aufweisen muss. Beide Merkmale sind in der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert; die aus einem
- 30 hydrophoben Material gebildete Oberfläche weist pyramidenförmige Erhebungen auf, welche ein paar μm voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im wesentlichen nur mit diesen Spitzen in Berührung, so dass die Kontaktfläche winzig klein ist, was eine sehr niedrige

Adhäsion zur Folge hat. Diese Zusammenhänge sowie die prinzipielle Anwendbarkeit des „Lotuseffekts“ auf technische Oberflächen lehren A.A. Abramzon, Khimia i Zhizu (1982), Nr. 11, 38-40.

5 Ohne Bezug auf den Lotuseffekt sind aus der US 3,354,022 wasserabstoßende Oberflächen bekannt, wobei die Oberfläche eine mikrorauhe Struktur mit Erhebungen und Vertiefungen aufweist und aus einem hydrophoben Material, insbesondere einem fluorhaltigen Polymer gebildet ist. Gemäß einer
10 Ausführungsform kann auf keramische Ziegel oder auf Glas eine Oberfläche mit Selbstreinigungseffekt aufgebracht werden, indem das Substrat mit einer Suspension beschichtet wird, welche Glaskugeln mit einem Durchmesser im Bereich von 3 bis 12 μm und ein Fluorkohlenstoffwachs auf der Basis
15 eines Fluoralkyl-ethoxymethacrylat-Polymers enthält. Ein Nachteil derartiger Beschichtungen ist deren geringe Abriebsbeständigkeit und mäßige Selbstreinigungseffekt.

Die EP 0 909 747 A1 lehrt ein Verfahren zur Erzeugung einer Selbstreinigungseigenschaft von Oberflächen, insbesondere
20 Dachziegeln. Die Oberfläche weist hydrophobe Erhebungen mit einer Höhe von 5 bis 200 μm auf. Hergestellt wird eine derartige Oberfläche durch Aufbringen einer Dispersion von Pulverpartikeln aus einem inerten Material in einer Siloxan-Lösung und anschließendes Aushärten. Wie im zuvor
25 gewürdigten Verfahren sind die strukturbildenden Partikel nicht abriebsstabil auf der Oberfläche des Substrats fixiert.

Das EP-Patent 0 772 514 lehrt selbstreinigende Oberflächen von Gegenständen mit einer künstlichen Oberflächenstruktur
30 aus Erhebungen und Vertiefungen, wobei der Abstand zwischen den Erhebungen im Bereich von 5 bis 200 μm und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 5 bis 100 μm liegt und die Struktur aus hydrophoben Polymeren oder haltbar hydrophobierten Materialien besteht. Zur Ausbildung der
35 Strukturen eignen sich Ätz- und Prägeverfahren, ferner

Beschichtungsverfahren. Soweit erforderlich, schließt sich an die Strukturbildung eine Hydrophobierung, beispielsweise eine sogenannte Silanisierung, an.

Gleichfalls struktuierte Oberflächen mit hydrophoben
5 Eigenschaften lehrt die EP 0 933 388 A2. Die Oberfläche weist Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 10 μm und einen mittleren Abstand zwischen 50 nm bis 10 μm sowie eine Oberflächenenergie des unstruktuierten Materials von 10 bis 20 mN/m auf. Zur Erzielung einer besonders
10 niedrigen Oberflächenenergie und damit hydrophober und oleophober Eigenschaften weist die strukturierte Oberfläche fluorhaltige Polymere auf oder sie wurde unter Einsatz von Alkylfluorsilanen behandelt. Hinweise, zur Strukturierung der Oberfläche anstelle der hier offenbarten
15 Formgebungsverfahren auch Beschichtungsverfahren zu verwenden, lassen sich diesem Dokument nicht entnehmen.

Die DE-Patentanmeldung 100 16 485.4 lehrt Glas-, Keramik- und Metallsubstrate mit selbstreinigender Oberfläche auf der Basis einer strukturierten und zumindest teilweise
20 hydrophobierten Beschichtung. Die Beschichtung umfasst einen Glasfluss und strukturbildende Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von 0,1 bis 50 μm . Glasfluss und strukturbildende Partikel sind in einem Volumenverhältnis im Bereich von 0,1 bis 5 anwesend und die
25 mikrorauhe Oberflächenstruktur weist ein Verhältnis von mittlerer Profilhöhe zu mittlerem Abstand benachbarter Profilsitzen im Bereich von 0,3 bis 10 auf. Die selbstreinigende Oberfläche weist eine höhere Abriebsbeständigkeit auf als selbstreinigende Oberflächen
30 von Dachziegeln gemäß der zuvor gewürdigten EP 0 909 747 A1.

Aufgabe der Erfindung ist es, Substrate, insbesondere Glas-, Keramik-, Kunststoff- und Metallsubstrate sowie
35 glasierte und emaillierte Substrate, mit mindestens einer selbstreinigenden Oberfläche bereitzustellen, welche nicht

nur einen niedrigen Abrollwinkel bzw. hohen Randwinkel und damit einen guten Selbstreinigungseffekt aufweisen, sondern zudem transparent sind. Die selbstreinigende Oberfläche soll gegenüber Wasser einen sehr hohen Randwinkel, vorzugsweise einen Randwinkel um/über 150° aufweisen. Die Transparenz eines transparenten Substrats, wie Glas oder Kunststoff, soll möglichst nicht gemindert werden. Ein unter der selbstreinigenden Oberfläche befindliches Dekor soll klar erkennbar bleiben. Gemäß einer weiteren Aufgabe sollen erfindungsgemäße Glas-, Keramik- oder Metallsubstrate oder glasierte oder emaillierte Substrate eine höhere Abriebsbeständigkeit aufweisen als vorbekannte Substrate, deren strukturierte Oberfläche aus einem organischen Polymeren besteht oder strukturbildende Partikel in einem organischen polymeren Material gebunden enthält. Gemäß einer weiteren Aufgabe der Erfindung sollen die Substrate mit der erfindungsgemäßen selbstreinigenden Oberfläche mittels eines einfachen Verfahrens erhältlich sein, vorzugsweise durch Verfahren, wie sie in der Glas- und Keramikindustrie oder metallverarbeitenden Industrie zur Dekorierung von Oberflächen Anwendung finden. Diese und weitere Aufgaben, wie sie sich aus der weiteren Beschreibung herleiten, müssen nicht in allen Ausführungsformen gemeinsam erfüllt sein.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Substrat, insbesondere Glas-, Keramik-, Kunststoff- und Metall-Substrat oder glasiertes oder emailliertes Substrat, mit mindestens einer selbstreinigenden Oberfläche, umfassend eine auf dem Substrat angeordnete, eine Oberflächenstruktur bildende Partikel enthaltende, zumindest teilweise oberflächlich hydrophobe Beschichtung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die strukturbildenden Partikel einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm aufweisen. Die Unteransprüche richten sich auf bevorzugte Ausführungsformen.

Es wurde gefunden, dass Substrate mit einer oberflächlich hydrophoben Beschichtung mit einer „nanoskaligen“ Oberflächenstruktur einen herausragenden Selbstreinigungseffekt aufweisen, wenn die Beschichtung strukturbildende Partikel enthält, deren mittlerer Durchmesser weniger als 100 nm beträgt. Vorzugsweise liegt der Partikeldurchmesser im Bereich von kleiner 50 nm bis 5 nm. Unter dem Begriff des mittleren Durchmessers wird hierbei der Durchmesser von Primärteilchen verstanden und nicht der Durchmesser von Agglomeraten. Im allgemeinen weisen mindestens 90 % und vorzugsweise etwa 100 % der Primärpartikel einen Durchmesser von weniger als 100 nm und besonders bevorzugt weniger als 50 nm auf. Der Begriff „nanoskalig“ bedeutet, dass die Struktur wesentlich geringere Profilhöhen und Abstände der Profilsitzen - von Agglomeraten abgesehen sind diese kleiner als der Partikeldurchmesser - aufweist als Oberflächen mit strukturbildenden Partikeln im Mikrometerbereich.

Bei den strukturbildenden Partikeln kann es sich um organische oder anorganische Stoffe handeln. Unter den anorganischen Stoffen sind beispielhaft zu nennen: Metalloxide, Mischoxide, Silikate, Sulfate, Phosphate, Borate, Metallsulfide, -oxosulfide, -selenide und -sulfoselenide, Metallnitride und -oxidnitride sowie Metallpulver. Unter den organischen strukturbildenden Partikeln sind beispielhaft Ruße und nanoskalige organische polymere Partikel, darunter fluorhaltige Polymere, zu nennen. Viele strukturbildende Partikel mit dem anspruchsgemäßen Teilchendurchmesser, wie insbesondere 5 bis kleiner 50 nm, sind im Handel erhältlich. Ansonsten lassen sie sich durch an sich bekannte Fällungsverfahren oder durch pyrogene Verfahren, wobei gasförmige Ausgangsstoffe in pulverförmige Stoffe überführt werden, gewinnen. Unter den strukturbildenden Partikeln handelt es sich besonders bevorzugt um Metalloxide aus der Reihe Kieselsäure (SiO_2), Titandioxid (TiO_2), Aluminiumoxid

(Al_2O_3), Zirkondioxid (ZrO_2) und Zinndioxid (SnO_2).

Besonders bevorzugt handelt es sich bei diesen Oxiden um pyrogen hergestellte Oxide und hierunter insbesondere um Kieselsäure. Pyrogene Kieselsäuren sind im Handel mit einer
5 mittleren Primärteilchengröße im Bereich von etwa 7 bis 40 nm erhältlich.

Die selbstreinigende Oberfläche erfindungsgemäßer Substrate umfasst ausser den strukturbildenden Partikeln ein schichtbildendes Material, wobei es sich hierbei um ein
10 anorganisches oder organisches Material handeln kann. Das schichtbildende Material bildet entweder eine homogene Schicht, in welcher die strukturbildenden Partikel in Form ihrer Primärpartikel und/oder Agglomeraten fixiert sind, oder mittels des schichtbildenden Materials werden die
15 strukturbildenden Partikel auf dem Substrat fixiert. Ein Teil der Primärpartikel und/oder Agglomerate derselben ragen zumindest teilweise aus der Oberfläche und bilden auf diese Weise Erhebungen und Vertiefungen, welche neben der Hydrophobierung für den erfindungsgemäßen Effekt
20 verantwortlich sind.

Unter den schichtbildenden Materialien werden anorganische Materialien besonders bevorzugt. Zweckmäßigerweise handelt es sich um ein glasartiges Material. Ein solches Material kann im Rahmen eines keramischen Brandes aus einer oder
25 mehreren Glasfritten oder glasbildenden Rohstoffen gebildet worden sein. Das glasartige Material umhüllt während des Brandes strukturbildende Partikel derart, dass ein Teil derselben aus der Oberfläche ragt. Bei den zur Herstellung der erfindungsgemäßen selbstreinigenden Oberfläche
30 eingesetzten Glasfritten handelt es sich um solche, deren Zusammensetzung einen Schmelzpunkt aufweist, der unterhalb jenem der strukturbildenden Partikel und unterhalb der Verformungstemperatur des zu beschichtenden Substrats liegt.

Gemäß einer alternativen Ausführungsform handelt es sich bei dem glasartigen Material um einen solchen Stoff, der während eines Brandes aus einem oder mehreren glasbildenden Rohstoffen, insbesondere niedrigschmelzenden oxidischen oder ausreichend reaktiven Rohstoffen, mit Bestandteilen des Substrats und/oder einem Teil der strukturbildenden Partikel glasartige Bindungen ausbildet. Bei diesen Bindungen handelt es sich um Strukturelemente der allgemeinen Formel $\text{Me-O-Me}'$, wobei Me und Me' gleich oder verschieden sein können und für Bor, Silicium, Phosphor, Aluminium, Titan, Zinn, Zirkon oder andere Metalle des Substrats stehen.

Als Beispiel eines $\text{Me-O-Me}'$ -Strukturelemente aufweisenden Materials, in welchem die strukturbildenden Partikel eingelagert sind, handelt es sich um ein System, wie es durch die Beschichtung von Glas oder einem glasierten oder emaillierten Substrat mit einem Borsäure oder/und ein Alkaliphosphat und strukturbildende Partikel enthaltenden Mittel bei einem nach der Beschichtung durchgeführten Brand erhalten wird. Die Borsäure oder/und das Phosphat bilden somit während des Brandes eine chemische Bindung zu reaktiven Gruppen des Glassubstrats bzw. der Glasur-/Emailschicht und ggf. zusätzlich der strukturbildenden Partikel.

Gemäß einer weiteren Alternative handelt es sich bei einem Beschichtungsmaterial mit $\text{Me-O-Me}'$ -Strukturelementen um solche Systeme, wie sie bei der Alkoholyse/Hydrolyse mit nachfolgender Kondensationsreaktion und ggf. einem sich anschließenden Brand aus metallorganischen Verbindungen der Elemente Bor, Silicium, Aluminium, Titan und Zirkon, welche mindestens zwei hydrolysierbare Gruppierungen aufweisen, entstehen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Substrats mit einer selbstreinigenden Oberfläche enthält die strukturierte Beschichtung

strukturbildende Partikel mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, insbesondere im Bereich von 5 nm bis weniger als 50 nm, und ein schichtbildendes anorganisches oder organisches Material im

- 5 Gewichtsverhältnis im Bereich von 100 zu 1 bis 1 zu 2, insbesondere 20 zu 1 bis 1 zu 1. Ein Verhältnis ausserhalb der genannten Grenzen ist zwar möglich, jedoch ist bei einem zu geringen Anteil an schichtbildendem Material eine ggf. ungenügende Fixierung der strukturbildenden Partikel
- 10 die Folge. Im Falle eines zu hohen Anteils des schichtbildenden Materials nimmt der selbstreinigende Effekt ab, weil die strukturbildenden Partikel zu sehr in das schichtbildende Material eingesunken sein können.

- Bevorzugte Substrate weisen eine Beschichtung auf, welche
- 15 im wesentlichen aus strukturbildenden Partikeln und einem schichtbildenden anorganischen Material besteht, jedoch kann die Beschichtung zusätzlich Haftvermittler bzw. solche Verbindungen enthalten, wie sie bei der Herstellung der Beschichtung einschliesslich eines ggf. erforderlichen
- 20 thermischen Behandlungsschrittes oder eines Brandes aus anwesenden Hilfsstoffen und/oder Vorstufen des schichtbildenden Materials gebildet werden.

- Um der strukturierten Oberfläche die erforderlichen hydrophoben Eigenschaften und auch den gewünschten hohen
- 25 Randwinkel, insbesondere um/über 150°, bzw. niedrigen Abrollwinkel, insbesondere um/unter 1°, zu verleihen, befindet sich auf der strukturierten Schicht in der Regel eine hydrophobe Schicht, beispielsweise eine solche, wie sie durch eine Silanisierung gewonnen wird.
- 30 Gemäß einer weiteren Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße selbstreinigende Oberfläche ausser den durch die strukturbildenden Partikel erzeugten nanoskaligen Erhebungen und Vertiefungen zusätzlich eine Überstruktur, wobei Erhebungen und Vertiefungen in regelmäßiger oder
- 35 stochastischer Verteilung eine mikrorauhe Struktur bilden.

Der Begriff „mikrorauh“ umfasst eine Höhe der Profilsitzen und einen Abstand der Profilsitzen im Bereich von 0,1 bis 50 μm , insbesondere 0,5 bis 15 μm . Derartige

- erfindungsgemäße Substrate mit einer nanoskaligen und
5 zusätzlich einer mikroskaligen Oberflächenrauigkeit können eine einzige oder zwei strukturbildende Beschichtungen auf dem Substrat aufweisen, wobei im ersten Fall die nanoskaligen und mikroskaligen Partikel in einem schichtbildenden Material verteilt sind. Im zweiten Fall
10 befindet sich eine Beschichtung mit den nanoskaligen Partikeln auf einer zuvor aufgetragenen Beschichtung mit den mikroskaligen Partikeln.

- Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Substrat um ein Glas oder um ein
15 emailliertes Glas, wobei die erfindungsgemäße Beschichtung zur Erzielung der Selbstreinigungseigenschaften im wesentlichen transparent ist.

- Erfindungsgemäße Substrate mit einer selbstreinigenden Oberfläche weisen eine oberflächlich hydrophobe
20 Beschichtung auf. Soweit die Beschichtung nicht selbst hydrophobe Eigenschaften aufweist, wird diese Eigenschaft durch Aufbringen eines hydrophobierend wirkenden Stoffes auf die strukturierte Oberfläche bewirkt. Besonders zweckmäßig zur Hydrophobierung sind Organosilane und
25 hierbei insbesondere fluorhaltige Organosilane. Sofern das Beschichtungsmaterial der strukturbildenden Oberfläche ein glasartiges Material ist, können unter Einsatz hydrophobierend wirkender Organosilane auch Si-O-Si-Strukturelemente gebildet werden, wodurch die
30 hydrophobierend wirkende Komponente fest auf dem strukturierten Substrat fixiert wird und damit die Selbstreinigungseigenschaften dauerhaft bestehen bleibt.

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände richten sich auf das Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer Substrate und

auf Mittel, wie sie bei der Herstellung derselben zur Anwendung gelangen.

Bei den Mitteln zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Substrats mit einer selbstreinigenden Oberfläche handelt es sich um Stoffgemische, welche strukturbildende Partikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser von kleiner 100 nm, insbesondere Partikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 5 nm bis kleiner 50 nm, und ein schichtbildendes teilchenförmiges oder flüssiges Material enthalten. Wie zuvor ausgeführt, handelt es sich bei dem Teilchendurchmesser um jenen der Primärpartikel und vorzugsweise ist der Durchmesser von mindestens 90 %, vorzugsweise im wesentlichen aller Partikel kleiner als 100 nm bzw. kleiner als 50 nm.

Bei dem schichtbildenden teilchenförmigen oder flüssigen Material kann es sich um ein organisches oder anorganisches Material handeln. Unter dem Begriff „schichtbildendes Material“ wird ein solches Material verstanden, welches im Rahmen der Applikation auf dem Substrat auf physikalischem oder chemischen Weg eine homogene Schicht zu bilden und die strukturbildenden Partikel in der Schicht oder/und auf dem Substrat zu fixieren vermag. Sofern es sich um ein organisches polymeres Material oder um Vorstufen eines Polymers handelt, liegt dieses in dem Mittel in Form einer Lösung in einem organischen oder wässrigen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch oder in Form einer organischen oder wässrigen Suspension vor. Die homogene Schicht wird durch Verdunsten der Lösungsmittel und/oder während einer sich anschließenden thermischen Behandlung durch Zusammenschmelzen thermoplastischer Partikel oder durch eine Kondensation oder Polyaddition oder Polykondensation erzielt.

Gemäß bevorzugter Ausführungsformen des Mittels enthält dieses anorganische schichtbildende Materialien oder zumindest Vorstufen derselben. Besonders geeignete

schichtbildende organische Materialien sind Glasfritten und zur Glasbildung mit anderen Stoffen befähigte oxidische Rohstoffe (= Vorstufen), wie insbesondere Borsäure (B_2O_3), Bismuthoxid (Bi_2O_3), Alkali- und Erdalkalioxide, Zinkoxid und Bleioxid sowie Alkalisilikate, Phosphate und Borate. Die meisten glasbildenden Stoffe sind teilchenförmig in dem Mittel enthalten. Alkalioxide und Alkalisilikate werden zweckmäßigerweise in Form wässriger Alkalilauge oder in Form von Wasserglas (Natriumsilikatlösung) in dem Mittel enthalten sein.

Gemäß einer weiteren Alternative enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als schichtbildendes Material eine metallorganische Verbindung eines oder mehrerer der Elemente Bor, Silicium, Aluminium, Titan und Zirkon. Bei den metallorganischen Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um solche, welche Alkoxygruppen, Acetylgruppen oder Acetylacetonatgruppierungen aufweisen, so dass durch eine Kondensationsreaktion $Me-O-Me'$ -Strukturelemente gebildet werden, wobei Me und Me' gleich oder verschieden sein können und für die genannten Elemente stehen.

Üblicherweise sind die strukturbildenden Partikel und das schichtbildende Material in dem erfindungsgemäßen Mittel in einem Gewichtsverhältnis von 100 zu 1 bis 1 zu 2 enthalten; vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis im Bereich von 20 zu 1 bis 1 zu 1.

Pulverförmige erfindungsgemäße Mittel können durch Bestäuben oder durch elektrostatische Beschichtung auf das Substrat aufgebracht werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Mittels enthält ausser den schichtbildenden Materialien und den strukturbildenden Partikeln zusätzlich ein flüssiges Medium. Die Konsistenz eines solchen Mittels kann in weiten Bereichen liegen, beispielsweise wird zum Zwecke einer Applikation durch Sprühen oder Tauchen eine wesentlich

niedrigere Viskosität eingestellt als im Falle einer Applikation des Mittels durch ein übliches Druckverfahren. Im Falle einer Verwendung des Mittels durch ein Druckverfahren, beispielsweise Siebdruckverfahren, ist die

5 Konsistenz des Mittels vorzugsweise pastenförmig.

Besonders bevorzugte Mittel, welche sich zur Ausbildung einer strukturierten Oberfläche eines Substrats aus Glas, Keramik, Metall oder einem glasierten oder emaillierten Substrat eignen, enthalten als schichtbildendes Material

10 als Hauptkomponente eine oder mehrere Glasfritten, deren Erweichungspunkt ausreichend unterhalb der Verformungstemperatur des zu beschichtenden Substrats liegt. Sofern das Mittel zur Glasbildung befähigte Rohstoffe (= Vorstufen) enthält, werden solche Stoffe

15 ausgewählt, welche unter den üblichen Brennbedingungen miteinander und/oder mit Strukturelementen des Substrats und/oder Strukturelementen der nanoskaligen Partikel eine chemische Bindung einzugehen vermögen. Borsäure und Alkaliphosphate sind als schichtbildende Materialien bzw.

20 Vorstufen derselben in besonderer Weise geeignet.

Unter Verwendung eines flüssigen bis pastösen Mittels, welches Borsäure oder Alkalidihydrogenphosphat als schichtbildendes Material bzw. Vorstufe hierfür und ein pyrogenes Oxid als strukturbildendes Material enthält,

25 lässt sich auf Glas eine festhaftende strukturierte Oberfläche ausbilden, welche nach einer Hydrophobierung mit einem Organosilan, insbesondere einem fluorhaltigen Organosilan, zu besonders guten Selbstreinigungseigenschaften führt. Der Randwinkel eines

30 derart beschichteten Glases liegt oberhalb 150°.

Bei dem flüssigen Medium kann es sich um ein organisches oder organisch-wässriges oder wässriges Medium handeln, das zusätzlich zu den obligatorischen Komponenten Verarbeitungshilfsstoffe, wie Mittel zur Einstellung der

35 Viskosität, enthalten kann.

- Die Oberfläche der mikrorauen Schicht ist zumindest teilweise hydrophobiert, insbesondere die Spitzen der Erhebungen. Vorzugsweise ist jedoch die gesamte Oberfläche hydrophobiert. Die Hydrophobierung besteht im wesentlichen aus einer sehr dünnen Beschichtung, beispielsweise einer Dicke von 1 bis 10 nm, welche fest an der darunterliegenden Oberfläche haftet. Diese Haftung wird bewirkt durch eine Filmbildung des Beschichtungsmittels nach dem Auftrag. Bevorzugte Hydrophobierungsmittel sind chemisch mit dem Substrat verbunden, beispielsweise über eine Si-O-Si-Brücke. Derartige Brücken resultieren aus der Reaktion einer Silanolgruppe eines silikatischen Materials der strukturierten Beschichtung mit einem Alkoxysilan oder Alkoxysiloxan. Bevorzugte erfindungsgemäße Substrate mit einer selbstreinigenden Oberfläche weisen eine oft nur wenige atomlagendicke Beschichtung auf der Basis eines Alkyltrialkoxysilans und vorzugsweise eines längerkettigen Fluoralkyltrialkoxysilans bzw. Oligomeren dieser Silane auf.
- Die erfindungsgemäßen Substrate mit einer selbstreinigenden Oberfläche lassen sich in einfacher Weise durch ein Verfahren herstellen, das die folgenden Schritte umfasst:
1. Beschichten einer Oberfläche des Substrats mit einem strukturbildende Partikel und ein anorganisches oder organisches schichtbildendes Material enthaltenden Mittel, wobei dieses Mittel pulverförmig oder vorzugsweise flüssig bis pastös ist,
 2. Ausbilden einer zusammenhängenden, die strukturbildenden Partikel fixierenden und auf dem Substrat festhaftenden Schicht und
 3. Hydrophobieren der strukturierten Oberfläche mit einem Hydrophobierungsmittel, insbesondere einem Organosilan, das fest auf der strukturierten Oberfläche haftet oder eine chemische Verbindung mit dieser eingeht.
- Besonderes Kennzeichen des Verfahrens ist der Einsatz von

strukturbildenden Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von kleiner 100 nm, vorzugsweise kleiner 50 nm und mindestens 5 nm. Die Profilhöhen der Erhebungen sind, sofern keine überstrukturbildenden Partikel im μm -Bereich anwesend sind, kleiner als 100 nm, insbesondere kleiner als 50 nm. Bei den strukturbildenden Partikeln sowie den schichtbildenden Materialien handelt es sich um jene, welche zuvor bereits genannt wurden.

Die mittels eines üblichen Beschichtungsverfahrens aufzutragenden Mittel enthalten die erfindungswesentlichen Bestandteile, also die strukturbildenden Partikel und das schichtbildende Material, vorzugsweise in einem bereits zuvor genannten Mengenverhältnis. Sofern ein pulverförmiges Mittel zur Beschichtung herangezogen wird, kann dies durch Bestäuben des Substrats oder durch elektrostatisches Beschichten erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Beschichtung unter Verwendung eines flüssigen bis pastösen Mittels, wobei es sich bei dem in einem solchen Mittel enthaltenen flüssigen Medium um solche Systeme handelt, wie sie dem Fachmann, insbesondere dem Dekor-Fachmann in der Glas- und Keramikindustrie, bekannt sind. Das Beschichten mit einem flüssigen bis pastösen Mittel kann durch Sprühen, Pinseln, Gießen oder Tauchen oder mittels eines üblichen Druckverfahrens, wie Siebdruck- oder Tamponumdruckverfahrens, erfolgen.

Das Merkmal „Ausbilden einer zusammenhängenden auf dem Substrat festhaftenden und die strukturbildenden Partikel fixierenden Schicht“ kann in Abhängigkeit von dem zu beschichtenden Substrat und der Zusammensetzung des Beschichtungsmittels unterschiedlich sein. Sofern das Mittel ein pulverförmiges oder in einem flüssigen Medium suspendiertes organisches polymeres Material enthält, lässt sich eine zusammenhängende Schicht dadurch erzeugen, dass das beschichtete Substrat einer thermischen Behandlung zugeführt wird, wobei ggf. anwesendes Lösungsmittel verdampft und Polymerpartikel zusammenschmelzen oder im

Fälle von Mehrkomponenten-Systemen zu einem polymeren Material reagieren.

Mittel, welche auf ein brandfähiges Substrat, also ein Glas-, Keramik- oder Metallsubstrat oder ein glasiertes oder emailliertes Substrat aufgebracht werden und eine Glasfritte oder zur Glasbildung mit der Substratoberfläche und/oder den Partikeln befähigte Bestandteile enthalten, lassen sich durch eine thermische Behandlung, hier also einem Brand, in eine zusammenhängende strukturierte Schicht überführen. Beim Brand schmilzt die Glasfritte zu einer homogenen Schicht; die zur Glasbildung befähigten Bestandteile des Mittels bilden mit reaktiven Gruppen des Substrats und/oder den strukturbildenden Partikeln eine chemische Reaktion unter Bildung glasartiger Strukturen mit Strukturelementen der Formel Me-O-Me' , wobei Me und Me' die bereits genannte Bedeutung haben. Die im Mittel enthaltenen Glasfritten und/oder zur Glasbildung befähigten Bestandteile werden so ausgewählt, dass die thermische Behandlung, also der Brand, bei einer Temperatur unterhalb der Verformungstemperatur des Substrats durchgeführt werden kann. Bei der Beschichtung von Glas wird demgemäß das Mittel solche schichtbildenden Bestandteile enthalten, welche unterhalb 650 °C, insbesondere im Bereich von 450 bis 600 °C schmelzen bzw. die erforderlichen Strukturen ausbilden können.

Die auf das Substrat aufzubringende nanostrukturierte Beschichtung kann eine unterschiedliche Schichtdicke aufweisen. Vorzugsweise liegt die Schichtdicke von Schichten, welche als strukturbildende Partikel ausschließlich erfindungsgemäße Partikel mit einem mittleren Durchmesser von kleiner 100 nm, insbesondere kleiner 50 nm und mindestens 5 nm, enthalten, im Bereich von 5 bis 1000 nm. Sofern das Mittel zusätzlich größere strukturbildende Partikel enthält, beispielsweise Partikel mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 15 μm ist die

maximale Höhe der Schicht naturgegeben größer. Im
 letztgenannten Fall befindet sich die erfindungsgemäße
 nanoskalige Struktur auf einer mikrorauen Überstruktur.
 Alternativ ist es auch möglich, bereits ein Substrat mit
 5 einer mikrorauen Oberflächenstruktur, beispielsweise eine
 Oberflächenstruktur, wie sie Substrate gemäß DE-
 Patentanmeldung 100 16 485.4 aufweisen, mit einem
 erfindungsgemäßen Mittel, das als strukturbildende Partikel
 im wesentlichen nur Partikel mit einem Teilchendurchmesser
 10 von kleiner 100 nm, vorzugsweise kleiner 50 nm, enthält, zu
 beschichten, einzubrennen und dann zu hydrophobieren.

Nach der Ausbildung der strukturierten Oberfläche schließt
 sich die Stufe der Hydrophobierung an:

Die Hydrophobierung kann durch Aufbringen eines hydrophoben
 15 Lackes oder durch Polymerisation von Monomeren auf der
 mikrorauen Oberfläche erfolgen. Als polymere Lacke eignen
 sich Lösungen oder Dispersionen von z.B.
 Polyvinylidenfluorid. Eine Hydrophobierung kann auch durch
 Plasmapolymereisation von ganz oder teilweise fluorierten
 20 Vinylverbindungen erfolgen.

Besonders zweckmäßig erfolgt die Hydrophobierung unter
 Verwendung reaktiver Alkyl- oder vorzugsweise
 Fluoralkylsilanen und oligomeren Alkyl- bzw.
 Fluoralkylsiloxanen. Vorzugsweise enthalten die Silane bzw.
 25 Siloxane als reaktive Gruppe eine oder mehrere Alkoxy- oder
 Acetylgruppen, wie Ethoxygruppen. Mittels dieser
 funktionellen Gruppen ist eine Vernetzung des
 Hydrophobierungsmittels als auch eine chemische Bindung
 desselben an eine silikatische Oberfläche, welche
 30 Silanolgruppen enthält, möglich. Besonders bevorzugt zu
 verwendende Silanisierungsmittel sind
 Tridekafluorooctyltriethoxysilan und Oligomere hiervon.
 Derartige Produkte können in Form verdünnter organischer,
 insbesondere alkoholischer, wässrig-organischer und
 35 wässriger Lösungen auf die zu hydrophobierende Oberfläche

aufgebracht werden, beispielsweise durch Tauchen, Sprühen oder Streichen.

- Nach dem Auftragen einer ein fluorhaltiges Silan oder Siloxan enthaltenden Lösung auf das Substrat wird
- 5 getrocknet und vorzugsweise bei einer Temperatur bis 500 °C ausgehärtet, beispielsweise 30-60 Min. bei etwa 150 °C, 10-15 Min. bei 250 bis 300 °C oder 1 Min. bei etwa 500 °C. Das Optimum der thermischen Nachbehandlung bezüglich höchster Abriebsbeständigkeit liegt bei einer
- 10 Temperatur im Bereich von 200 bis 300 °C.

Unter Einsatz verdünnter Lösungen der genannten Silane oder Siloxane werden wenige nm dicke, chemisch und mechanisch sehr beständige Schichten erhalten, bei welchen es sich um 2- und 3-dimensionale Siloxan-Netzwerke handelt.

- 15 Die unter Einsatz von reaktiven Fluoralkylsilanen oder -siloxanen zugänglichen hydrophoben Schichten zeichnen sich durch eine gleicherweise gute Hydrophobie und Oleophobie aus, so dass auch mit hydrophoben Schmutzpartikeln beschmutzte erfindungsgemäße Substrate leicht mit Wasser
- 20 gereinigt werden können.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung richtet sich auf die Verwendung eines erfindungsgemäßen Substrats mit einer selbstreinigenden Oberfläche. Beispiele sind Glasscheiben für Fahrzeuge und Fenster, Bauglas, Keramikfliesen,
- 25 Dachziegel, Abdeckungen von Fotovoltaik-Solarzellen, Metallprofile und lackierte Substrate, wie Autolacke.

- Die erfindungsgemäßen Substrate mit einer selbstreinigenden Oberfläche zeichnen sich durch einen sehr hohen Wirkungsgrad der Selbstreinigungseigenschaft aus. Der
- 30 Randwinkel bevorzugter erfindungsgemäßer Substrate gegenüber Wasser liegt im allgemeinen um und häufig über 150°.

- Ein besonders hervorstechendes Merkmal erfindungsgemäßer Substrate ist die Transparenz der nanostrukturierten Beschichtung. Demgemäß sind transparente Kunststoff- und Glassubstrate sowie glasierte oder emaillierte Substrate
- 5 besonders geeignet, um sie mit einer transparenten erfindungsgemäßen Beschichtung zu versehen und damit qualitativ hochwertige selbstreinigende Oberflächen, welche selbst transparent sind und damit auch darunterliegende Dekore klar erkennen lassen, zu erhalten.
- 10 Wesentliche Vorteile erfindungsgemäßer Mittel sind deren leichte Zugänglichkeit und Variationsbreite bezüglich der Zusammensetzung. Die Mittel können daher zur Beschichtung unterschiedlichster Substrate und Erzeugung guter selbstreinigender Eigenschaften herangezogen werden.
- 15 Die Stufen des erfindungsgemäßen Verfahrens lehnen sich eng an solche Prozessstufen an, wie sie beispielsweise für Dekorzwecke in der Glas- und Keramikindustrie Anwendung finden, aber auch bei der Lackierung von metallischen Substraten mit Einbrennlacken üblich sind. Somit können die
- 20 dem Fachmann bekannten Einrichtungen und Technologien herangezogen werden.

Beispiele

Herstellung von Floatglas bzw. Edelstahl mit einer transparenten selbstreinigenden Oberfläche

- 25 1. 4 mm Floatglas wurde mit einem erfindungsgemäßen Mittel mittels Siebdruck beschichtet. Das Mittel enthielt 0,5 Gew.-% Borsäure (B_2O_3) und 4 Gew.-% pyrogene Kieselsäure in einem Siebdruckmedium (Nr. 80858 der Fa. dmc² AG). Die pyrogene Kieselsäure wies einen mittleren
- 30 Durchmesser der Primärteilchen von 12 nm auf. Bei dem Druckmedium handelte es sich um ein wasserfreundliches Medium. Der Siebdruck erfolgte unter Verwendung eines 100 T-Siebs. Nach dem Trocknen wurde die Beschichtung

bei 660 °C innerhalb von 4 min schockgebrannt. Die Hydrophobierung der strukturierten eingebrannten Oberfläche erfolgte unter Verwendung einer Fluoralkylsilan-Formulierung, nämlich einer

5 ethanolischen Lösung von Tridekafluorooctyltriethoxysilan. Die Lösung wurde über die Oberfläche gegeben, dann wurde bei erhöhter Temperatur ausgehärtet.

10 Das so beschichtete Floatglas war transparent und wies einen Randwinkel von über 150° auf.

2. Das Beispiel 1 wurde mit dem einzigen Unterschied wiederholt, dass das Mittel anstelle Borsäure 0,5 Gew.-% Diammoniumhydrogenphosphat ($(\text{NH})_2\text{HPO}_4$) als

15 schichtbildendes Material enthielt. Nach der Hydrophobierung zeigte die Glasbeschichtung hervorragende selbstreinigende Eigenschaften.

Es wird angenommen, dass sich beim Brand zwischen der

20 Borsäure bzw. dem Phosphat und reaktiven Zentren des Glases bzw. Metall sowie der strukturbildenden Kieselsäurepartikel glasartige Strukturen mit dem Strukturelement Si-O-B bzw. Si-O-P bzw. Metall-O-P ausbilden.

25 3. Substrat war entfetteter V4A-Edelstahl. Zur Beschichtung diente ein Mittel mit 4 Gew.-% pyrogener Kieselsäure ($d = 12 \text{ nm}$) und Diammoniumhydrogenphosphat in einer Menge von (a) 0,25 Gew.-%, (b) 0,5 Gew.-% und (c) 1,0 Gew.-% in dem Siebdruckmedium 80858. Nach Beschichtung mittels

30 Siebdruck wurde 6 Minuten bei 660 °C gebrannt. In allen drei Fällen wurde eine kratzfeste selbstreinigende Oberfläche erhalten.

Patentansprüche

1. Substrat, insbesondere Glas-, Keramik-, Kunststoff- und Metall-Substrat oder glasiertes oder emailliertes Substrat, mit mindestens einer selbstreinigenden Oberfläche, umfassend eine auf dem Substrat angeordnete, eine Oberflächenstruktur bildende Partikel enthaltende, zumindest teilweise oberflächlich hydrophobe Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, dass die strukturbildenden Partikel einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm aufweisen.
2. Substrat mit selbstreinigender Oberfläche nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die strukturbildenden Partikel einen mittleren Durchmesser von weniger als 50 nm und mindestens 5 nm aufweisen.
3. Substrat mit selbstreinigender Oberfläche nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die strukturbildenden Partikel ausgewählt sind aus der Reihe der Metalloxide, Mischoxide, Silikate, Sulfate, Phosphate, Borate, Ruße, Metallpulver, Metallsulfide, -selenide, -sulfoselenide und -oxosulfide, Metallnitride und -oxidnitride und organischen Polymeren.
4. Substrat mit selbstreinigender Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den strukturbildenden Partikeln um Metalloxide aus der Reihe SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 und SnO_2 , insbesondere um deren pyrogen hergestellte Oxide handelt.

5. Substrat mit selbstreinigender Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung, die strukturbildenden Partikel in einem oder mittels eines anorganischen oder organischen schichtbildenden Materials gebunden enthält.
6. Substrat mit selbstreinigender Oberfläche nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem schichtbildenden Material um ein Glas oder um ein Me-O-Me'-Strukturelemente bildendes Material handelt, wobei Me und Me' gleich oder verschieden sind und für B, Si, Al, P, Ti, Sn oder Zr stehen.
7. Substrat mit selbstreinigender Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass neben den erfindungsgemäßen strukturbildenden Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von kleiner 100 nm, insbesondere kleiner 50 nm, zusätzlich eine Überstruktur bildende Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 50 µm, insbesondere 0,5 bis 15 µm, in der erfindungsgemäßen oder in einer darunter angebrachten Schicht mit einer mikroskaligen Oberflächenstruktur enthalten sind.
8. Substrat mit selbstreinigender Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung strukturbildende Partikel mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, insbesondere weniger als 50 nm, und ein oder mehrere schichtbildende anorganische oder organische Materialien im Gewichtsverhältnis im Bereich von 100 zu 1 bis 1 zu 2, insbesondere 20 zu 1 bis 1 zu 1, enthält.

9. Substrat mit selbstreinigender Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat Glas oder ein Kunststoff oder ein emailliertes oder glasiertes Substrat ist.
10. Substrat nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat Glas ist und das erfindungsgemäß beschichtete Substrat im wesentlichen transparent ist.
11. Mittel zur Herstellung eines Substrates mit mindestens einer selbstreinigenden Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es strukturbildende Partikel mit einem Teilchendurchmesser von kleiner 100 nm, insbesondere kleiner 50 nm und mindestens 5 nm, und ein schichtbildendes teilchenförmiges oder flüssiges Material in einem Gewichtsverhältnis von 100 zu 1 bis 1 zu 2 enthält.
12. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das schichtbildende Material als Hauptkomponente eine oder mehrere Glasfritten oder/und eine oder mehrere Glasrohstoffe enthält, welche bei einem Brand miteinander oder/und mit zur Glasbildung befähigten Gruppen des Substrates oder/und der strukturbildenden Partikel ein Glas oder glasartige Strukturen bilden.
13. Mittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es im wesentlichen aus strukturbildenden Partikeln und einem schichtbildenden, insbesondere teilchenförmigen Material, die in einem flüssigen Medium suspendiert sein können, besteht.

14. Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass es erfindungsgemäße strukturbildende Partikel mit
einem Partikeldurchmesser unter 50 nm und mindestens 5
nm, insbesondere eine Kieselsäure, und als
schichtbildendes Material ein oder mehrere Oxide aus
der Reihe B_2O_3 , Bi_2O_3 , Alkalioxide, Zinkoxide und
Bleioxide oder Borate, Silikate oder Phosphate oder
eine unterhalb 650 °C schmelzende Glasfritte enthält.
15. Mittel nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass es im wesentlichen aus 1 bis 10 Gew.-% pyrogene
Kieselsäure (SiO_2) und 0,1 bis 2 Gew.-% Borsäure (B_2O_3),
Alkali- oder Ammoniumdihydrogenphosphat oder Dialkali-
oder Diammoniumhydrogenphosphat oder einer unterhalb
600 °C schmelzenden Glasfritte, jeweils bezogen auf das
Mittel, und einem Druckmedium besteht.
16. Verfahren zur Herstellung eines Substrats mit
mindestens einer selbstreinigenden Oberfläche gemäß den
Ansprüchen 1 bis 10, umfassend (i) Beschichtung einer
Oberfläche des Substrats mit einem strukturbildende
Partikel und ein anorganisches oder organisches
schichtbildendes Material enthaltenden Mittel, (ii)
Ausbilden einer zusammenhängenden, die
strukturbildenden Partikel fixierenden, auf dem
Substrat festhaftenden Schicht und (iii) Hydrophobieren
der gebildeten strukturierten Oberfläche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die strukturbildenden Partikel einen mittleren
Durchmesser von kleiner 100 nm, vorzugsweise kleiner 50
nm und mindestens 5 nm, aufweisen.
17. Verfahren auch Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass man ein Substrat aus der Reihe Glas, Keramik,
Kunststoff und Metall und glasierter oder emaillierter

5 Substrate, das bereits eine mikrorauhe Oberfläche aufweisen kann, mit einem Mittel gemäß einem der Ansprüche 11 bis 15, das eine Glasfritte oder einen glasbildenden Rohstoff enthält, beschichtet, das beschichtete Substrat einem zur Ausbildung einer festhaftenden zusammenhängenden Schicht geeigneten Brand unterwirft und die enthaltene strukturierte Oberfläche mit einem Organosilan, insbesondere Fluororganosilan, beschichtet und dabei hydrophobiert.

10 18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass man das zur Ausbildung der Oberflächenstruktur verwendete Mittel in flüssiger bis pastöser Konsistenz mittels eines Druckverfahrens, durch Sprühen, Pinseln, 15 Gießen oder Tauchen aufträgt.

19. Verwendung eines Substrats mit einer selbstreinigenden Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 oder erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 16 bis 18 zur Herstellung von Glasscheiben 20 für Fahrzeuge und Fenster, Bauglas, Keramikfliesen, Dachziegeln, Abdeckungen von Fotovoltaik-Solarzellen, Metallprofilen und lackierte Substrate.

**Substrate mit selbstreinigender Oberfläche, Verfahren zu
deren Herstellung und deren Verwendung**

Zusammenfassung

- 5 Substrate, insbesondere Glas-, Keramik-, Kunststoff- und Metall-Substrat sowie glasierte oder emaillierte Substrate, mit einer selbstreinigenden Oberfläche umfassen eine auf dem Substrat angeordnete zumindest teilweise oberflächlich hydrophobe strukturierte (Erhöhungen und Vertiefungen)
- 10 Beschichtung.

Erfindungsgemäße Substrate enthalten zur Strukturbildung der Beschichtung Partikel mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, insbesondere 5 bis weniger als 50 nm.

- 15 Erfindungsgemäße Mittel, die zur Herstellung der strukturierten Beschichtung erfindungsgemäßer Substrate eingesetzt werden, enthalten ausser den strukturbildenden Partikeln ein schichtbildendes Material im Gewichtsverhältnis 100 zu 1 bis 1 zu 2, insbesondere 20 zu
- 20 1 bis 1 zu 1.

Neben guten Selbstreinigungseigenschaften zeichnet sich die Beschichtung durch ihre Transparenz aus. Die Verwendung der Substrate richtet sich insbesondere auf unterschiedlichste Glasartikel.